

IChO 1985

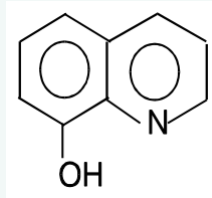
Teorik sorular ve çözümler · Bratislava, Çekoslovakya · 8 teori sorusu, tam çözümleriyle

eulersolve.org/icho/1985/

Soru 1: 8-hidroksikinolin ve bromat ile alüminyum tayini

Alüminyum içeren bir alaşımdan alınan 0.5284 g numune kullanılarak bir çözelti hazırlandı. Ardından alüminyum, alüminyum 8-hidroksikinolat olarak çöktürüldü. Çökelek ayrıldı, hidroklorik asitte çözüldü ve oluşan 8-hidroksikinolin, potasyum bromür içeren standart bir potasyum bromat çözeltisiyle titre edildi. Standart potasyum bromat çözeltisinin derişimi 0.0200 M idi ve bu çözeltiden 17.40 cm³ gerekti. Oluşan ürün, 8-hidroksikinolinin bir dibromo türevidir.

8-hidroksikinolinin yapı formülü şöyledir:



Alüminyumun bağıl atom kütlesi 26.98'dir.

Sorular:

- 1.1 Alüminyum (III) iyonunun 8-hidroksikinolin ile tepkimesinin denkleştirilmiş denklemini, ürünlerin yapısını açıkça göstererek yazınız.
- 1.2 Çöktürme sırasında oluşan bileşik türünün adını belirtiniz.
- 1.3 Bromun oluştuğu tepkimenin denkleştirilmiş denklemini yazınız.
- 1.4 Bromun 8-hidroksikinolin ile tepkimesinin denkleştirilmiş denklemini yazınız.
- 1.5 Alüminyum iyonlarının bromat iyonlarına mol oranını hesaplayınız.
- 1.6 Alaşımın kütlece alüminyum yüzdesini hesaplayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

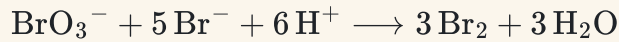
- 1.1



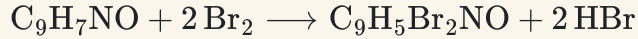
Çökelek, oksijen ve azot üzerinden koordine olan üç çift dişli ligand içeren alüminyum tris(kinolin-8-olat)tır; yapısı ve SMILES gösterimi aşağıda belirtilmiştir.

- 1.2 Bir **şelat kompleksi**, daha açık bir ifadeyle beş üyeli üç şelat halkası içeren nötr bir kompleks.

- 1.3



- 1.4



Organik ürün **5,7-dibromokinolin-8-ol** olup SMILES gösterimi

Oc1c(Br)cc(Br)c2cccnc12 şeklindedir.

- 1.5

$$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2$$

- 1.6

$$\text{Alüminyum içeriği} = 0.888\% \text{ kütlece}$$

Çözüm

1.1 — Çöktürme ve yapı

Kinolin-8-ol veya oksin olarak da adlandırılan 8-hidroksikinolinin formülü $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$, SMILES gösterimi ise Oc1cccc2cccnc12 şeklindedir. Hidroksil protonunu kaybetmesiyle kinolin-8-olat iyonu, $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$, oluşur; bu iyonun SMILES gösterimi [O-]c1cccc2cccnc12 şeklindedir.

Her ligand alüminyuma iki donör atom üzerinden bağlanır:

- negatif yüklü fenoksit oksijeni;
- ortaklanmamış elektron çiftini kullanan kinolin azotu.

Tek yüklü üç ligand, SMILES gösterimi [Al+3] olan bir alüminyum(III) iyonunun, Al^{3+} , yükünü nötrleştirir. Dolayısıyla,



burada hidrojen iyonunun, yani protonun, SMILES gösterimi [H+] şeklindedir.

Ürün, alüminyum 8-hidroksikinolat olarak da adlandırılan **alüminyum tris(kinolin-8-olat)**tır. Donör atomlardan metale uzanan altı bağın tümünü açıkça gösteren genişletilmiş bir SMILES gösterimi şöyledir:

[Al+3]123(<-[O-]c4cccc5cccn->1c45)(<-[O-]c4cccc5cccn->2c45)<-[O-]c4cccc5cccn->3c45

Burada oklar, donör atomdan alüminyuma doğru yönelen koordinatif bağları belirtir.

Ürünü çizmek için alüminyumu merkeze yerleştirip çevresine üç kinolin-8-olat ligandı yerleştiriniz. Her ligandın hem oksijenini hem de azotunu aynı alüminyum merkezine bağlayınız. Her ligand, alüminyum–oksijen–karbon–8–karbon–8a–azot sırasını izleyen beş üyeli bir halka oluşturur. Altı donör atom, bozulmuş oktahedral bir koordinasyon geometrisi oluşturur. Belirli bir geometrik veya optik izomer belirtilmemiştir.

1.2 — Bileşik türü

Ürün bir **şelat kompleksidir**. Şelat oluşturan bir ligand, aynı metal iyonuna en az iki donör atom üzerinden bağlanarak metali de içeren bir halka oluşturur. Burada her kinolin-8-olat ligandı çift dişlidir ve bu tür üç ligand, üç şelat halkası oluşturur.

1.3 — Brom oluşumu

Asidik çözeltide bromat, bromürü broma yükseltir. Türler ve SMILES gösterimleri şöyledir: bromat, $[O-][Br](=O)=O$; bromür, $[Br-]$; brom, $BrBr$; ve su, H_2O .

Bromattaki bromun yükseltgenme basamağı +5 olduğundan, sıfır yükseltgenme basamağına indirgenmesi beş elektron gerektirir. Başlangıçta her biri -1 yükseltgenme basamağında olan beş bromür iyonu bu elektronları sağlar. Oksijenin suyla, hidrojenin ise protonlarla denkleştirilmesiyle şu denklem elde edilir:



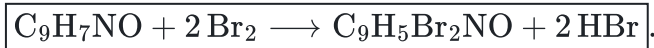
Böylece, **bir mol bromat üç mol brom oluşturur**.

1.4 — 8-hidroksikinolinin bromlanması

Hidroksil grubu, kinolin sisteminin benzen kısmını elektrofilik yer değiştirmeye karşı etkinleştirir. Bromlanma, hidroksil grubuna göre sırasıyla orto ve para konumlarında bulunan **7 ve 5** konumlarında gerçekleşir.

Ürün, SMILES gösterimi Oc1c(Br)cc(Br)c2cccn12 olan **5,7-dibromo-8-hidroksikinolin**, diğer adıyla 5,7-dibromokinolin-8-oldür. Yapısında başlangıçtaki kinolin iskeleti ve 8 konumundaki hidroksil grubu korunurken, 5 ve 7 konumlarındaki hidrojenlerin yerini brom atomları alır.

Her yer değiştirme bir brom molekülü tüketir ve SMILES gösterimi $[H]Br$ olan bir hidrojen bromür molekülü oluşturur. Dolayısıyla,



Buna göre bir mol 8-hidroksikinolin **iki mol brom** tüketir.

1.5 — Alüminyumun bromata mol oranı

Çökeleğin asitte çözünmesiyle alüminyum iyonu başına üç 8-hidroksikinolin molekülü açığa çıkar. Serbest kalan ligand nötr biçimiyle gösterildiğinde,



Bu üç ligand molekülünün her biri iki brom molekülü tüketir. Dolayısıyla,

$$n(Br_2) = 2 n(C_9H_7NO) = 6 n(Al^{3+}).$$

1.3 kısmından,

$$n(Br_2) = 3 n(BrO_3^-).$$

Bu ifadeler eşitlendiğinde,

$$6 n(Al^{3+}) = 3 n(BrO_3^-),$$

dolayısıyla

$$n(Al^{3+}) : n(BrO_3^-) = 1 : 2.$$

1.6 — Alüminyumun kütle yüzdesi

Bromat çözeltisinin hacmi şöyledir:

$$V = 17.40 \text{ cm}^3 = 0.01740 \text{ L.}$$

Kullanılan bromatın madde miktarı şöyledir:

$$n(\text{BrO}_3^-) = cV = (0.0200 \text{ mol L}^{-1})(0.01740 \text{ L}) = 3.48 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Alüminyumun bromata 1 : 2 oranı kullanıldığında,

$$n(\text{Al}) = \frac{3.48 \times 10^{-4}}{2} = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Verilen bağıl atom kütlesi, 26.98 g mol^{-1} molar kütleyle karşılık gelir. Ara hesaplamalarda ek basamaklar korunarak,

$$m(\text{Al}) = (1.74 \times 10^{-4} \text{ mol})(26.98 \text{ g mol}^{-1}) = 0.00469452 \text{ g.}$$

Dolayısıyla,

$$\text{Alüminyumun kütle yüzdesi} = \frac{0.00469452 \text{ g}}{0.5284 \text{ g}} \times 100\% = 0.8884406\%.$$

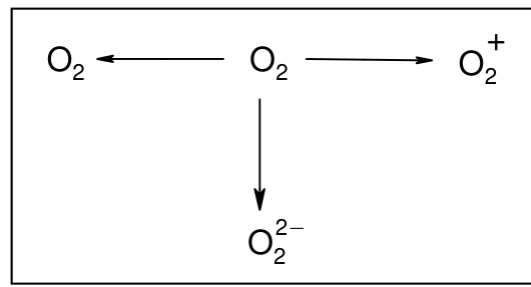
Bromat derişimi üç anlamlı basamakla verildiğinden, nihai sonuç şöyledir:

$$\boxed{0.888\% \text{ kütlece alüminyum.}}$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümünden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 2: Dioksijen türleri O_2^+ , O_2^- ve $\text{O}_2(2-)$: bağı mertebeleri, uzaklıklar ve enerjiler

O_2^- , O_2^{2-} ve hatta O_2^+ iyonlarını içeren bileşikler hazırlamak mümkündür. Bu iyonlar genellikle aşağıdaki şemada gösterildiği gibi çeşitli tepkimeler sırasında oksijen moleküllerinden oluşur:



2.1 Yukarıdaki tepkimelerden hangilerinin oksijen molekülünün yükseltgenmesine, hangilerinin indirgenmesine karşılık geldiğini açıkça belirtiniz.

2.2 Şemadaki iyonların her biri için o iyonu içeren bir bileşiğin formülünü veriniz.

2.3 Şemadaki türlerden birinin diyamanyetik olduğu bulunmuştur. Bu tür hangisidir?

2.4 Aşağıdaki tabloyu kopyalayınız:

Tür	Bağ mertebesi	Atomlar arası uzaklık	Bağ enerjisi
O ₂			
O ₂ ⁺			
O ₂ ⁻			
O ₂ ²⁻			

Yukarıdaki türlerde atomlar arası O—O uzaklıkları 112, 121, 132 ve yaklaşık 149 pm değerlerindedir. Bu değerleri tablodaki uygun sütuna yazınız.

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m.}$$

2.5 Bağ enerjilerinden, $E_{\text{O-O}}$, üçünün değerleri yaklaşık olarak 200, 490 ve 625 kJ mol⁻¹'dir. Türlerden birinin değeri belirsizdir ve bu nedenle verilmemiştir. Değerleri tablodaki uygun yerlere yazınız.

2.6 Her bir türün bağ mertebesini belirleyiniz ve cevapları tabloya yazınız.

2.7 F₂²⁻ iyonunu içeren bileşikler hazırlamak mümkün müdür? Cevabınızı gerekçelendiriniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 2.1** Yükseltgenme: $\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^-$. İndirgenme: $\text{O}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^-$ ve $\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^{2-}$.
- 2.2** Uygun bileşikler potasyum süperoksit, KO₂; sodyum peroksit, Na₂O₂; ve dioksijenil hekzafloroplatinat(V), O₂PtF₆'dır. Bunların SMILES gösterimleri çözümde verilmiştir.
- 2.3** **Peroksit iyonu**, O₂²⁻, diyamanyetiktir.
- 2.4** Uzaklıklar: O₂, 121 pm; O₂⁺, 112 pm; O₂⁻, 132 pm; O₂²⁻, yaklaşık 149 pm.
- 2.5** Aşağıda ele alınan peroksit tek bağına ilişkin atama kullanıldığında: O₂, yaklaşık 490 kJ mol⁻¹; O₂⁺, yaklaşık 625 kJ mol⁻¹; O₂²⁻, yaklaşık 200 kJ mol⁻¹. Süperoksitin değeri belirtilmemiştir.
- 2.6** Bağ mertebeleri: O₂, 2; O₂⁺, 2.5; O₂⁻, 1.5; O₂²⁻, 1.
- 2.7** **Kararlı, bağımsız ve bağ içeren bir F₂²⁻ iyonu öngörülmez:** bağ mertebesi sıfırdır. İndirgenme sonucunda iki ayrı florür iyonu oluşur.

Çözüm

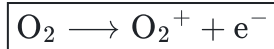
2.1 — Yükseltgenme ve indirgenme

Oksijen türlerinin adları ve biçimsel SMILES gösterimleri şöyledir:

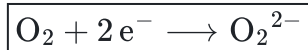
Tür	Adı	SMILES
O ₂	Dioksijen	O=O
O ₂ ⁺	Dioksijenil iyonu	[O+]=O
O ₂ ⁻	Süperoksit iyonu	[O-][O]
O ₂ ²⁻	Peroksit iyonu	[O-][O-]

Bu SMILES gösterimleri biçimsel bağlanma düzenini ve yükü belirtir. Kesirli moleküler orbital bağ mertebelerini veya elektronların moleküler orbitaller arasındaki dağılımını ifade etmez. Özellikle, $O=O$ dioksijenin triplet temel hâlini belirtmez.

Yükseltgenme elektron kaybıdır; dolayısıyla dioksijenil iyonunun oluşumu yükseltgenmedir:



İndirgenme elektron kazanımıdır. Bu nedenle negatif iyonların her ikisinin oluşumu da indirgenmedir:



Her denklemde hem oksijen atomları hem de toplam yük korunur.

2.2 — İyonları içeren bileşikler

Her iyon için bir örnek şöyledir:

İyon	Bileşiğin formülü	Bileşiğin adı	SMILES
O_2^-	KO_2	Potasyum süperoksit	<chem>[K+] . [O-] [O]</chem>
O_2^{2-}	Na_2O_2	Sodyum peroksit	<chem>[Na+] . [Na+] . [O-] [O-]</chem>
O_2^+	O_2PtF_6	Dioksijenil hekzafloroplatinat(V)	<chem>[O+] =O . F [Pt-] (F) (F) (F) (F) F</chem>

Yük dengeleri sırasıyla $+1 - 1 = 0$, $2(+1) - 2 = 0$ ve $+1 - 1 = 0$ 'dır.

Son bileşikte karşı iyon, $F [Pt-] (F) (F) (F) (F) F$ ile gösterilen hekzafloroplatinat(V), $[PtF_6]^-$, iyonudur. Altı flor ligandı, platin çevresinde oktahedral koordinasyon düzenine sahiptir. SMILES gösterimi bu geometriyi veya kristal örgüyü belirtmez; bu kovalent SMILES gösteriminde platin üzerindeki biçimsel yük, platinin yükseltgenme basamağı değildir.

2.3 — Diyamanyetizma

Dört oksijen türünün de alt enerji düzeylerindeki moleküler orbitalleri doludur. Manyetik özelliklerindeki farklılıklar, eş enerjili iki karşıt bağlayıcı π_{2p}^* orbitalinden kaynaklanır.

Nötr dioksijenin bu orbitallerinde iki elektron bulunur. Hund kuralına göre bu elektronlar, spinleri paralel olacak şekilde farklı orbitallere yerleşir. Bir elektron uzaklaştırılması dioksijenil iyonunu; bir veya iki elektron eklenmesi ise süperoksit veya peroksiti verir:

Tür	İki π^* orbitalinin doluluğu	Eşleşmemiş elektronlar	Manyetik özellik
O_2	$(\uparrow)(\uparrow)$	2	Paramanyetik
O_2^+	$(\uparrow)(\text{boş})$	1	Paramanyetik
O_2^-	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$	1	Paramanyetik
O_2^{2-}	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	0	Diyamanyetik

Dolayısıyla yalnızca peroksit iyonunda tüm elektronlar eşleşmiştir:



2.4 — Atomlar arası uzaklıklar

Karşıt bağlayıcı bir orbitalden bir elektron uzaklaştırılması bağı güçlendirir ve kısaltır. Karşıt bağlayıcı orbitallere elektron eklenmesi ise bağı zayıflatır ve uzatır. Dolayısıyla,

$$r(\text{O}_2^+) < r(\text{O}_2) < r(\text{O}_2^-) < r(\text{O}_2^{2-}).$$

Verilen uzaklıklar artan sırayla eşleştirildiğinde şu değerler elde edilir:

$$\begin{aligned} r(\text{O}_2^+) &= 112 \text{ pm}, \\ r(\text{O}_2) &= 121 \text{ pm}, \\ r(\text{O}_2^-) &= 132 \text{ pm}, \\ r(\text{O}_2^{2-}) &\approx 149 \text{ pm}. \end{aligned}$$

2.5 — Bağ enerjileri

Beklenen bağ kuvveti sıralaması, bağ uzunluğu sıralamasının tersidir:

$$E(\text{O}_2^+) > E(\text{O}_2) > E(\text{O}_2^-) > E(\text{O}_2^{2-}).$$

Geleneksel atamada yaklaşık 490 kJ mol^{-1} değeri dioksijenin çift bağıyla, yaklaşık 625 kJ mol^{-1} değeri ise daha güçlü olan dioksijenil bağıyla ilişkilendirilir. Yaklaşık 200 kJ mol^{-1} değeri peroksitin tek bağına atandığında süperoksit için değer belirtilmemiş olur:

$$\begin{aligned} E(\text{O}_2^+) &\approx 625 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(\text{O}_2) &\approx 490 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(\text{O}_2^{2-}) &\approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bağ mertebesi, kesin bir orantı yoluyla sayısal bir bağ enerjisi belirlemez; bu nedenle eksik değer interpolasyonla hesaplanmamalıdır.

2.6 — Bağ mertebeleri

Bu oksijen türleri için değerlik moleküler orbital elektron dizilimi şöyle yazılabilir:

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p}^*)^n,$$

burada son çarpan, eş enerjili iki karşıt bağlayıcı π^* orbitalinin toplam elektron doluluğunu gösterir.

Sekiz bağlayıcı elektron ve $2 + n$ karşıt bağlayıcı elektron vardır. Dolayısıyla,

$$\text{bağ mertebesi} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - (2 + n)}{2}.$$

n değerleri O_2 , O_2^+ , O_2^- ve O_2^{2-} için sırasıyla 2, 1, 3, 4'tür. Buna göre,

$$\begin{aligned} \text{O}_2 : \quad & \frac{8 - 4}{2} = 2, \\ \text{O}_2^+ : \quad & \frac{8 - 3}{2} = 2.5, \\ \text{O}_2^- : \quad & \frac{8 - 5}{2} = 1.5, \\ \text{O}_2^{2-} : \quad & \frac{8 - 6}{2} = 1. \end{aligned}$$

2.5'teki enerji ataması kullanılarak tamamlanan tablo şöyledir:

Tür	Bağ mertebesi	Atomlar arası uzaklık / pm	Bağ enerjisi / kJ mol^{-1}
O_2	2	121	yaklaşık 490

Tür	Bağ mertebesi	Atomlar arası uzaklık / pm	Bağ enerjisi / kJ mol ⁻¹
O ₂ ⁺	2.5	112	yaklaşık 625
O ₂ ⁻	1.5	132	Belirtilmemiş
O ₂ ²⁻	1	yaklaşık 149	yaklaşık 200

2.7 — Önerilen diflor dianyonu

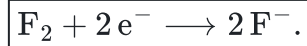
Diflorun, F₂, SMILES gösterimi FF'dir ve on dört değerlik elektronu vardır. Bağlayıcı orbitallerinde sekiz, karşıt bağlayıcı orbitallerinde altı elektron bulunur; buradan şu sonuç elde edilir:

$$\text{bağ mertebesi: } F_2 = \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

İki elektron eklenmesi, geriye kalan karşıt bağlayıcı $\sigma_{2p_z}^*$ orbitalini doldurur. Bu durumda varsayımsal diflor dianyonunun bağ mertebesi şöyle olur:

$$\text{bağ mertebesi: } F_2^{2-} = \frac{8 - 8}{2} = 0.$$

Kovalent bağlanmadan kaynaklanan net bir kararlılık kazanımı yoktur ve ayrılma, negatif iyonlar arasındaki itmeyi de azaltır. Bu nedenle bileşiklerin, kararlı ve bağ içeren bir diflor dianyonu yerine SMILES gösterimi [F-] olan ayrı florür iyonları, F⁻, içermesi beklenir. Denkleştirilmiş toplam indirgenme tepkimesi şöyledir:



Uygun ürün gösterimi [F-] . [F-]'dir: aralarında bağ bulunmayan iki ayrı florür iyonu.

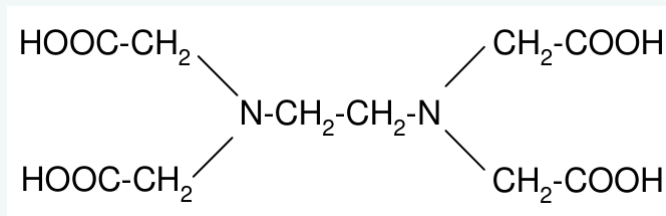
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 3: Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü ve kalsiyum-EDTA kompleksi

Kalsiyum sülfat az çözünen bir bileşiktir. Çözünürlük çarpımı aşağıdaki gibi verilir:

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$$

Etilendiamintetraasetik asidin (EDTA) formülü C₁₀H₁₆N₂O₈, yapısı ise şöyledir:



Bu asidin anyonu olan C₁₀H₁₂N₂O₈⁴⁻, kalsiyum iyonlarıyla kararlı bir CaC₁₀H₁₂N₂O₈²⁻ kompleksi oluşturur. Bu kompleks iyonunun kararlılık sabiti aşağıdaki gibi verilir:

$$K = \frac{[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}]} = 1.0 \times 10^{11}$$

EDTA, kuvvetli bazik çözeltide tamamen ayrışır. Bu ayrışmanın denklemi şöyledir:



Sorular:

3.1 Doygun bir kalsiyum sülfat çözeltisindeki kalsiyum iyonlarının derişimini hesaplayınız.

3.2 0.1 M $\text{Na}_2(\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$ çözeltisindeki serbest Ca^{2+} katyonlarının derişimini hesaplayınız. Ligandın protonlanmasını ihmal ediniz.

3.3 0.1 M $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ içeren kuvvetli bazik bir çözeltinin 1 litresinde kaç mol kalsiyum sülfat çözünür?

Oluşan çözeltideki kalsiyum ve sülfat iyonlarının derişimleri ne olur?

3.4 Yaklaşık olarak oktahedral olduğunu varsayarak $[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$ kompleks iyonu için bir yapı öneriniz.

3.5 4) numaralı soruda önerdiğiniz yapı optikçe aktif midir?

Cevabınız "evet" ise diğer optik izomerin (enantiyomerin) yapısını çiziniz.

3.6 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$ anyonunun oluşturduğu komplekslerin neden olağanüstü kararlı olduğunu açıklayınız.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **3.1:** $[\text{Ca}^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- **3.2:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.
- **3.3:** Yaklaşık 0.10 mol çözünür. Oluşan çözeltideki serbest iyon derişimleri $[\text{Ca}^{2+}] \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ve $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}$ olur. Küçük ek çözünme de hesaba katıldığında 0.100606... mol ve mol L^{-1} cinsinden sayısal olarak aynı sülfat derişimi elde edilir.
- **3.4:** Kalsiyum(II)–EDTA iyonunda, $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$, EDTA **birbirine cis konumdaki iki azot donörü ve dört karboksilat oksijen donörü** üzerinden bağlanarak yaklaşık oktahedral, altı dişli bir kompleks oluşturur. Stereokimyasal SMILES gösterimi ve çizim talimatları aşağıda verilmiştir.
- **3.5: Evet.** Önerilen yapı kiraldir ve kendisiyle üst üste çakıştırılamayan bir ayna görüntüsü enantiyomeri vardır; bu enantiyomer aşağıda belirtilmiştir. Rasemik bir karışımın net optik çevirmesi yoktur.
- **3.6:** Olağanüstü kararlılığı **şelat etkisinden**, altı donör–metal etkileşiminden, beş adet beş üyeli şelat halkasından ve kalsiyum ile negatif yüklü oksijen donörleri arasındaki elverişli çekimden kaynaklanır.

Çözüm

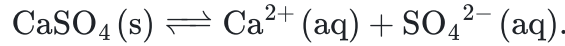
Etilendiamintetraasetat iyonunu Y^{4-} , kalsiyum kompleksini ise $[\text{CaY}]^{2-}$ ile gösterelim.

İlgili türlerin adları ve SMILES gösterimleri aşağıda verilmiştir. Kalsiyum sülfat satırındaki gösterim, tekil bir molekülü veya kristal örgüsünü değil, iyonik bir formül birimini temsil eder.

Tür	Adı	SMILES
$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Etilendiamintetraasetik asit	<chem>O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O</chem>
Y^{4-}	Etilendiamintetraasetat iyonu	<chem>O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
Ca^{2+}	Kalsiyum(II) iyonu	<chem>[Ca+2]</chem>
SO_4^{2-}	Sülfat iyonu	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
$CaSO_4$	Kalsiyum sülfat	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

3.1 — Doygun kalsiyum sülfat çözeltisi

Çözünme dengesi şöyledir:



Sudaki molar çözünürlük s_0 olsun. Çözünen her mol, her bir iyondan birer mol oluşturduğundan

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s_0.$$

Böylece

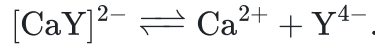
$$s_0^2 = K_s, \quad s_0 = \sqrt{6.1 \times 10^{-5}} = 7.810 \dots \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Dolayısıyla,

$$\boxed{[Ca^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

3.2 — Kalsiyum–EDTA kompleksinin ayrışması

Denge şöyledir:



Analitik kompleks derişimi $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, ayrışan kısmın derişimi ise x olsun. Ligandın protonlanması ihmal edildiğinde,

$$[Ca^{2+}] = [Y^{4-}] = x, \quad [[CaY]^{2-}] = C - x.$$

Verilen oluşum sabitinden

$$K = \frac{C - x}{x^2}, \quad Kx^2 + x - C = 0.$$

Kompleks çok kararlı olduğundan $x \ll C$ olur ve buradan

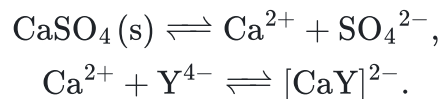
$$x \simeq \sqrt{\frac{C}{K}} = \sqrt{\frac{0.1}{1.0 \times 10^{11}}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

Burada $x/C = 10^{-5}$ olduğundan x 'in C yanında ihmal edilmesi uygundur.

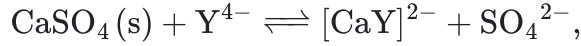
$$\boxed{[Ca^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}}.$$

3.3 — Kuvvetli bazik EDTA çözeltisinde çözünme

Çözünme ve kompleks oluşumu birlikte gerçekleşir:



Bu denklemler toplandığında



elde edilir; bu tepkimenin denge sabiti şöyledir:

$$K_{\text{net}} = K_s K = (6.1 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{11}) = 6.1 \times 10^6.$$

Dolayısıyla kompleks oluşumu çözünmeyi büyük ölçüde artırır.

Katının fazlasının bulunduğunu ve çözelti hacminin 1 L olarak kaldığını varsayalım. Şu tanımları yapalım:

$$c = [\text{Ca}^{2+}], \quad b = [[\text{CaY}]^{2-}], \quad \ell = [\text{Y}^{4-}], \quad s = [\text{SO}_4^{2-}],$$

ve toplam ligand derişimi $C_L = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ olsun.

Ligand ve kalsiyum madde denklilikleri şöyledir:

$$b + \ell = C_L, \quad s = b + c.$$

Denge denklemleri şöyledir:

$$cs = K_s, \quad b = Kc\ell.$$

Ligand madde denkliğı kompleks oluşumuyla birleştirildiğinde

$$b = \frac{C_L K c}{1 + K c}.$$

Böylece serbest kalsiyum için kesin denklem şöyledir:

$$c \left(c + \frac{C_L K c}{1 + K c} \right) = K_s.$$

EDTA'nın hemen hemen tamamı kompleks hâlinde olduğundan ilk olarak $b \simeq C_L$ alalım. Bu durumda

$$c(c + C_L) \simeq K_s,$$

ve dolayısıyla

$$c \simeq \frac{\sqrt{C_L^2 + 4K_s} - C_L}{2} = 6.0632 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Bu yaklaşım tutarlıdır, çünkü

$$Kc \simeq 6.1 \times 10^7 \gg 1.$$

Nitekim geriye kalan serbest ligand derişimi yalnızca

$$\ell = \frac{C_L}{1 + Kc} \simeq 1.65 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}.$$

Madde denklilikleri herhangi bir ihmal yapılmadan kullanıldığında aşağıdaki sayısal değerler elde edilir; ek basamaklar yalnızca küçük düzeltmeyi göstermek amacıyla korunmuştur:

$$\begin{aligned} c &= 0.000606323725 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ b &= 0.099999998351 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ s &= b + c = 0.100606322076 \dots \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece

$$n(\text{CaSO}_4) = sV = 0.100606322076 \dots \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

İstenen serbest iyon derişimleri şöyledir:

$$[\text{Ca}^{2+}] \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}.$$

Çözünmüş toplam kalsiyum derişimi s iken serbest kalsiyum derişimi yalnızca c 'dir.

3.4 — Kalsiyum–EDTA iyonunun yapısı

EDTA altı donör atom sağlar:

- Her biri bir ortaklanmamış elektron çifti veren iki tersiyer amin azot atomu.
- Dört karboksilat grubunun her birinden bir oksijen atomu.

Bu nedenle **altı dişli bir ligand** olarak davranır. Soruda öngörülen oktahedral modelde bu altı donör, kalsiyum çevresindeki altı köşeyi işgal eder. Azot donörleri cis konumundadır; bu sayede aralarındaki etilen köprüsü beş üyeli bir şelat halkası oluşturabilir.

Kesin bir çizim şu şekilde tarif edilebilir. Kalsiyumu koordinat sisteminin başlangıç noktasına yerleştiriniz; xy düzlemi sayfa düzlemi olsun ve $+z$ gözlemciye doğru yönelsin. Azot donörlerini N_A, N_B ile; her bir azota bağlı kollara ait iki oksijen donörünü ise O_{A1}, O_{A2} ve O_{B1}, O_{B2} ile etiketleyiniz.

Donör	A enantiyomerindeki konumu
N_A	$+x$: sağda
N_B	$+y$: yukarıda
O_{A1}	$-y$: aşağıda
O_{A2}	$+z$: gözlemciye doğru
O_{B1}	$-x$: solda
O_{B2}	$-z$: sayfanın arkasında

Kalsiyumdan altı donörün tümüne bağlar çiziniz; öne yönelen oksijen için dolu kama, arkaya yönelen oksijen için kesik çizgili kama kullanınız. İki azot atomunu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$ köprüsü üzerinden birleştiriniz. Her bir azotu, kendisine atanmış iki oksijen donörüne ayrı $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ kolları üzerinden bağlayınız. Bu modelde her kolun karbonil oksijeni koordinasyona katılmaz.

Kalsiyum(II)–etilendiamintetraasetat iyonunun A enantiyomerinin koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:

```
[Ca@OH1+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5
```

Burada oklar donörden metale yönelen koordinatif bağları gösterir; @OH1 ise genişletilmiş SMILES gösteriminde oktahedral bir stereokimya tanımlayıcısıdır. Bu gösterim, atomların bağlanma düzenini ve konfigürasyonunu belirtir; ancak kesin bağ uzunluklarını, şelat halkalarının düzlem dışına bükülmesini veya düzgün bir oktahedrondan sapmaları belirtmez.

3.5 — Optik aktiflik ve diğer enantiyomer

Evet. Yukarıda açıklanan düzenleme kiraldır: ligand bağlantıları korunarak kompleksin tamamı döndürüldüğünde ayna görüntüsü kendisiyle üst üste çakıştırılmaz. Bu karşıt koordinasyon konfigürasyonları bir Δ/Λ enantiyomer çifti oluşturur.

Diğer enantiyomeri çizmek için tüm yapının sayfa düzlemine göre yansımasını alınız:

- N_A, N_B, O_{A1} ve O_{B1} 'i belirtilen konumlarında tutunuz.

- O_{A2} 'yi sayfanın arkasına, $-z$ konumuna yerleştiriniz.
- O_{B2} 'yi gözlemciye doğru, $+z$ konumuna yerleştiriniz.
- Tüm azot-kol bağlantılarını koruyunuz ve ilgili ligand iskeletinin yansımalarını alınız.

Böylece öne ve arkaya yönelen oksijen donörleri yer değiştirir; bunlara bağlı kolların da buna uygun olarak yansımaları alınır.

Kalsiyum(II)–etilendiamintetraasetat iyonunun B enantiyomerinin koordinasyon SMILES gösterimi şöyledir:

```
[Ca@OH2+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5
```

SMILES atom sırası aynı tutulduğunda @OH1 yerine @OH2 yazılması karşıt oktahedral konfigürasyonu belirtir. İki enantiyomerin rasemik karışımı optikçe inaktiftir.

3.6 — Olağanüstü kararlılığın kökeni

Temel açıklama **şelat etkisidir**.

Bir EDTA iyonu altı donör–metal etkileşimi kurar ve **beş adet beş üyeli şelat halkası** oluşturur: bunların dördü karboksilat kollarını, biri ise azot atomları arasındaki etilen köprüsünü içerir. Bu halka büyüklükleri, aşırı halka gerilimi olmadan elverişli bağlanmaya olanak tanır.

İlk donör bağlandıktan sonra diğer donörler kalsiyuma yakın konumda tutulur. Dolayısıyla bunların bağlanması molekül içi bir süreçtir ve ayrı ligandların metale getirilmesiyle ilişkili, tekrarlanan öteleme entropisi kaybını önler. Bağlanma ayrıca koordinasyona katılmış çözücü moleküllerini çevredeki çözeltiye serbest bırakır; bu da elverişli bir entropi katkısı sağlayabilir.

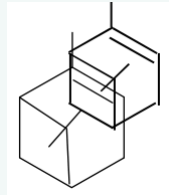
Son olarak kalsiyum sert bir Lewis asididir ve negatif yüklü oksijen donörlerine elverişli biçimde bağlanır. Bu etkileşimler ve şelat etkisi birlikte büyük oluşum sabitini açıklar.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 4: Alfa-pinenin rasemleşme kinetiği

Yaklaşık 200 °C sıcaklıkta pinenin rasemleşmesi, optik dönme ölçülerek gaz fazında izlenebilir.

Örneğin, α -pinenin (+)-enantiyomerini alırsanız



iki enantiyomer (optik izomer) arasında yavaş yavaş bir denge kurulur. Birbirine zıt yönde ilerleyen iki tepkime de birinci derecedendir.

1927 yılında D. F. Smith, α -pinenin rasemleşmesi üzerine yaptığı çalışmada aşağıdaki verileri elde etmiştir:

T/K	α_1	α_2	t/min
490.9	32.75	18.01	579
490.9	29.51	15.59	587
503.9	30.64	8.74	371
505.4	12.95	8.05	120
510.1	23.22	6.15	216

α_1 ve α_2 , polarimetre ölçeğinin birimleri cinsinden optik dönme değerleridir; t , iki ölçüm arasında geçen süredir.

Sorular:

4.1 Rasemleşmenin denge sabitinin değeri nedir?

Buna karşılık gelen $\Delta_r G^\circ$ (rasemleşme) değeri nedir?

Dinamik denge durumunda ileri ve geri tepkimelerin hız sabitleri k_1 ve k_{-1} arasındaki ilişki nedir?

4.2 Pinenin rasemleşmesinin hız denklemini yazınız.

Tabloda verilen veriler kullanılarak (+)-enantiyomerin (-)-enantiyomere dönüşümünün hız sabitini hesaplamak için kullanılabilecek bir bağıntı türetiniz.

4.3 Tabloda verilen dört sıcaklıkta bu tepkimenin hız sabitini hesaplayınız.

4.4 Bu tepkimenin aktivasyon enerjisinin ortalama değerini hesaplayınız. En az üç sıcaklıktaki değerlerin ortalamasını almalı veya grafik yöntemini kullanmalısınız.

İPUCU:

Bir maddenin derişimindeki azalma şu hız denklemine uyuyorsa:

$$-\frac{dc}{dt} = k(2c - \text{sabit})$$

Derişimin zamana bağıllığı şu şekilde verilir:

$$\ln \frac{2c_0 - \text{sabit}}{2c - \text{sabit}} = 2kt$$

burada c_0 , $t = 0$ anındaki başlangıç derişimidir.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 4.1:** $K = 1$, $\Delta_r G^\circ = 0$ ve $k_1 = k_{-1} \equiv k$.
- 4.2:** c_+ ve c_- enantiyomer derişimleri ve $C = c_+ + c_-$ olmak üzere,

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-) = k(2c_+ - C), \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

- 4.3:** Tek yönlü dönüşümün hız sabitleri şunlardır:

T/K	k/min^{-1}	k/s^{-1}
490.9	5.30×10^{-4}	8.83×10^{-6}
503.9	1.69×10^{-3}	2.82×10^{-5}
505.4	1.98×10^{-3}	3.30×10^{-5}
510.1	3.08×10^{-3}	5.13×10^{-5}

490.9 K sıcaklığındaki değer, iki belirlemenin ortalamasıdır.

- **4.4:** Dört sıcaklığın tümü kullanılarak yapılan Arrhenius doğrusu uyumu şu sonucu verir:

$$E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Çözüm

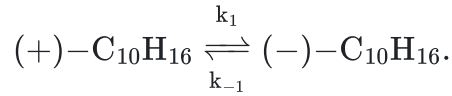
4.1

İki tür şunlardır:

- **(+)-(1R,5R)- α -pinen**, P_+ ile gösterilir: CC1=CC[C@H]2C[C@@H]1C2(C)C.
- **(-)-(1S,5S)- α -pinen**, P_- ile gösterilir: CC1=CC[C@@H]2C[C@H]1C2(C)C.

SMILES gösterimleri mutlak konfigürasyonu belirtir; + ve – işaretleri, ölçülen optik dönmenin yönünü belirtir ve bu işaret SMILES gösteriminde kodlanmaz.

Birbirlerine dönüşümlerinin denkleştirilmiş tepkimesi şöyledir:



Enantiyomerler, akiral bir ortamda eşit standart molar Gibbs enerjilerine sahiptir. Dolayısıyla,

$$\Delta_r G^\circ = \mu_-^\circ - \mu_+^\circ = 0.$$

Şu bağıntı kullanıldığında

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

şu sonuç elde edilir:

$$K = 1.$$

Böylece denge karışımı, iki enantiyomeri eşit miktarlarda içerir:

$$c_{+,eq} = c_{-,eq}.$$

Dinamik dengede, birbirine zıt yönde ilerleyen tepkimelerin hızları eşittir:

$$k_1 c_{+,eq} = k_{-1} c_{-,eq}.$$

Bu nedenle,

$$k_1 = k_{-1} \equiv k.$$

4.2

(+)-enantiyomerin net tükenme hızı şöyledir:

$$-\frac{dc_+}{dt} = k_1c_+ - k_{-1}c_-.$$

Her iki hız sabiti de k 'ye eşit olduğundan,

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-).$$

Toplam derişim korunur:

$$C = c_+ + c_-, \quad c_- = C - c_+.$$

Dolayısıyla istenen derişim cinsinden hız denklemleri şöyledir:

$$\boxed{-\frac{dc_+}{dt} = k(2c_+ - C)}.$$

Sabit sıcaklıkta ve sabit optik yol uzunluğunda, iki enantiyomer optik dönmeye eşit büyüklükte ve zıt yönlerde katkıda bulunur. Bu nedenle, β bir orantı sabiti olmak üzere,

$$\alpha = \beta(c_+ - c_-) = \beta(2c_+ - C).$$

Türev alınıp hız denklemleri yerine konulduğunda,

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2\beta\frac{dc_+}{dt} = -2k\beta(2c_+ - C) = -2k\alpha.$$

Aralarında t süresi bulunan iki ölçüm arasında integral alındığında

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = -2kt,$$

veya

$$\boxed{\alpha_2 = \alpha_1 e^{-2kt}}, \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

İki çarpanı esastır: optik dönme $k_1 + k_{-1} = 2k$ sabitiyle azalırken, istenen tek yönlü dönüşümün hız sabiti k 'dir. Ölçümlerden hiçbirinin başlangıçta saf bir enantiyomere karşılık gelmesi gerekmez.

4.3

Örneğin, ilk deney şu sonucu verir:

$$k = \frac{\ln(32.75/18.01)}{2(579 \text{ min})} = 5.16387 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

Aynı ifade her satıra uygulandığında aşağıdaki ara değerler elde edilir:

T/K	t/min	$\ln(\alpha_1/\alpha_2)$	k/min^{-1}
490.9	579	0.597976	5.16387×10^{-4}
490.9	587	0.638100	5.43526×10^{-4}
503.9	371	1.254396	1.69056×10^{-3}
505.4	120	0.475424	1.98093×10^{-3}
510.1	216	1.328562	3.07537×10^{-3}

490.9 K sıcaklığındaki iki ölçümün aritmetik ortalaması şöyledir:

$$\begin{aligned}\bar{k} &= \frac{5.16387 \times 10^{-4} + 5.43526 \times 10^{-4}}{2} \text{ min}^{-1} \\ &= 5.29956 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\ &\approx \boxed{5.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}}.\end{aligned}$$

Üç anlamlı basamağa yuvarlanmış diğer üç değer şöyledir:

$$\begin{aligned}k(503.9 \text{ K}) &= 1.69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(505.4 \text{ K}) &= 1.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(510.1 \text{ K}) &= 3.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.\end{aligned}$$

60'a bölmek, bu değerleri s^{-1} birimine dönüştürür.

4.4

Arrhenius denklemi şöyledir:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Dolayısıyla

$$y = \ln\left(\frac{k}{1 \text{ min}^{-1}}\right) \quad \text{değerinin şu değişkene karşı grafiği:} \quad x = \frac{1}{T}$$

eğimi aşağıdaki gibi olan bir doğru olmalıdır:

$$m = -\frac{E_a}{R}.$$

490.9 K sıcaklığındaki ortalama hız sabiti kullanıldığında, grafiğe aktarılacak dört nokta şöyledir:

$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln[k/(1 \text{ min}^{-1})]$
0.002037075	-7.542716
0.001984521	-6.382695
0.001978631	-6.224188
0.001960400	-5.784329

Noktalar, azalan bir doğruya yakın konumlanır. Grafik yöntemini sayısal olarak uygulayan ağırlıksız bir en küçük kareler uyumu şu sonucu verir:

$$y = 38.8473 - (2.27775 \times 10^4 \text{ K})x.$$

$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\begin{aligned}E_a &= -Rm \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(2.27775 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1.89372 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Bu nedenle,

$$\boxed{E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 5: Çinko - gümüş sülfat galvanik pilinin termodinamiği

Aşağıdaki pilin denge gerilimi,



birkaç farklı sıcaklıkta ölçülmüş ve ölçüm sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir:

$t / ^\circ\text{C}$	10	20	30
E / V	1.5784	1.5675	1.5566

Sorular:

5.1 Bu galvanik pilde gerçekleşen tepkimenin denklemini yazınız.

5.2 $T = 298 \text{ K}$ sıcaklığında pil geriliminin değerini belirleyiniz.

5.3 Pil tepkimesinin $\Delta_r G_{298}$ değerini belirleyiniz.

5.4 Pil tepkimesinin $\Delta_r H_{298}$ değerini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- 5.1** $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$, eşdeğer olarak $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + 2 \text{Ag}(\text{s})$.
- 5.2** $E_{298} = 1.5622 \text{ V}$ veya yaklaşık 1.562 V .
- 5.3** $\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 5.4** $\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

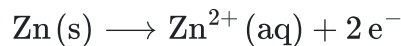
Molar büyüklükler, bir mol çinkonun tüketildiği, yazıldığı biçimdeki tepkimeye aittir.

Çözüm

5.1

Verilen pil gösteriminde pozitif gerilim, soldaki çinko elektrotta yükseltgenmeye ve sağdaki gümüş elektrotta indirgenmeye karşılık gelir.

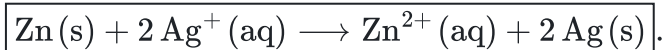
Anot:



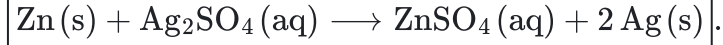
Katot:



Yarı tepkimeler toplandığında şu denklem elde edilir:



Dolayısıyla, yazıldığı biçimdeki tepkime başına aktarılan elektron sayısı $n = 2$ 'dir. Sülfat seyirci iyon olduğundan, tuzlar cinsinden eşdeğer denklem şöyledir:



İyonik türler çinko(II) iyonu $[\text{Zn}^{+2}]$, gümüş(I) iyonu $[\text{Ag}^+]$ ve sülfat iyonu $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 'dur. Tuzlar ise çinko sülfat $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ ve gümüş(I) sülfat $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 'tır. Birbirine bağlı olmayan iyonları içeren bu SMILES gösterimleri bileşimi belirtir; çözeltildeki hidratasyonu veya iyon birleşmesini temsil etmez.

5.2

Gerilim, her 10°C 'lik aralıkta 0.0109 V azalır. Bu nedenle ölçüm yapılan aralıkta doğrusal interpolasyon uyguluyoruz:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1.5566 - 1.5784}{303.15 - 283.15} = -1.090 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}.$$

$T = 298 \text{ K}$ için $t = 24.85^\circ\text{C}$ 'dir. Dolayısıyla

$$\begin{aligned} E_{298} &= 1.5675 + (-1.090 \times 10^{-3})(298 - 293.15) \\ &= 1.5622135 \text{ V}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{E_{298} = 1.5622 \text{ V}}.$$

Bunun yerine yaygın olarak kullanılan $298 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$ yaklaşımı kullanılırsa 1.56205 V elde edilir; her iki sonuç da yaklaşık 1.562 V 'tur.

5.3

Tersinir bir galvanik pil için,

$$\Delta_r G = -nFE.$$

Standart Faraday sabiti $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ kullanıldığında,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298} &= -2(96485)(1.5622135) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -301460 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Böylece,

$$\boxed{\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Bu, belirtilen çözelti derişimlerindeki tepkime Gibbs enerjisidir.

5.4

Sabit basınçta ve sabit bileşimde,

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S.$$

Dolayısıyla $\Delta_r G = -nFE$ bağıntısının türevi alındığında

$$\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

Sonuç olarak,

$$\Delta_r S_{298} = 2(96485)(-1.090 \times 10^{-3}) = -210.3373 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$ bağıntısı kullanıldığında,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298} &= -301.4603 + 298(-0.2103373) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -364.1409 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Dolayısıyla,

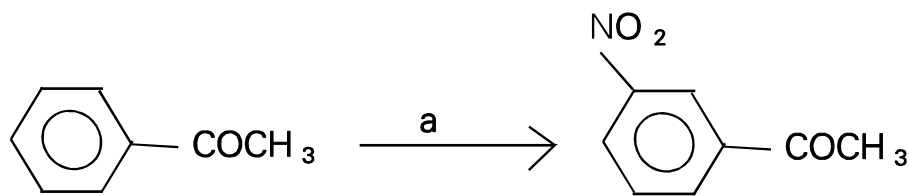
$$\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Negatif işaret, pil tepkimesinin ekzotermik olduğunu gösterir.

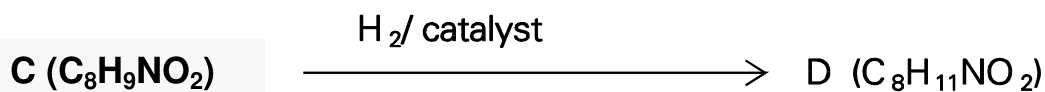
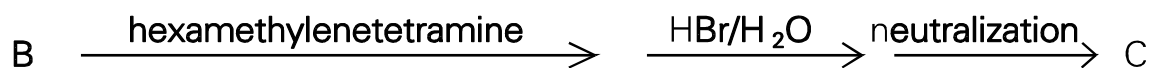
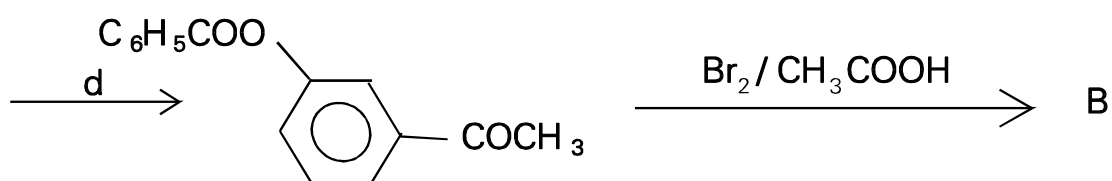
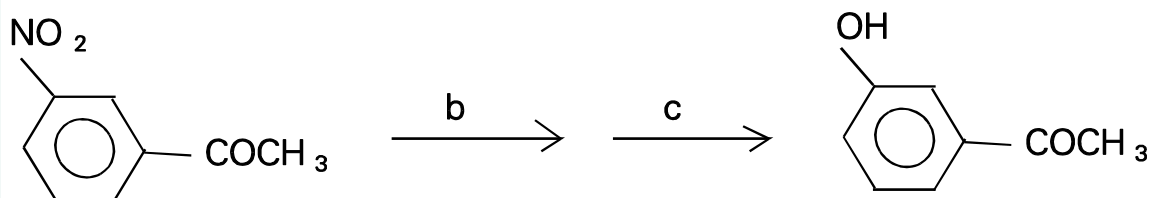
Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu çözümün resmi çözümden ayrıldığı yerlerde resmi çözümde bir hata ya da baskı hatası vardır.

Soru 6: Asetofenondan sempatomimetik bir 2-feniletilamin türevinin sentezi

Aşağıdaki şema, iskeleti 2-feniletilaminden oluşan (sempatomimetik etkileri olan) bir **D** bileşiğinin sentezini göstermektedir.



A Acetophenone



Sorular:

6.1 a, b, c ve d basamaklarında hangi reaktifler kullanılmıştır?

6.2 B, C ve D bileşiklerinin yapı formüllerini veriniz.

6.3 Fenol, asetil klorür ve AlCl_3 arasındaki tepkimeyle 3-hidroksiasetofenon hazırlamak mümkün müdür? Yanıtınızın gerekçelerini belirtiniz.

6.4 C bileşiğinin a) %10'luk HCl ve b) %10'luk NaOH ile tepkimesinde oluşan bileşiklerin formüllerini veriniz.

6.5 D bileşiğinin formülünde kiralite merkezini yıldız işaretiyle belirtiniz.

6.6 D bileşiğinin (R) enantiyomerinin uzaysal formülünü veriniz.

Cevaplar

- **6.1 a:** Derişik nitrik asit $O=[N^+](O^-)O$ ve derişik sülfürik asit $OS(=O)(=O)O$. **b:** Demir $[Fe]$ ve hidroklorik asit Cl . **c:** $0-5^\circ C$ sıcaklıkta sodyum nitrit $[Na^+].[O^-]N=O$ ve hidroklorik asit, ardından su O ile ısıtma. **d:** Benzoil klorür $O=C(Cl)C_1CCCCC1$ ve sodyum hidroksit $[Na^+].[OH^-]$.
- **6.2 B:** 3-(2-Bromoasetil)fenil benzoat, $O=C(CBr)C_1CCCC(OC(=O)C_2CCCCC2)C_1$, moleköl formülü $C_{15}H_{11}BrO_3$. **C:** 2-Amino-1-(3-hidroksifenil)etan-1-on, $NCC(=O)C_1CCCC(O)C_1$, moleköl formülü $C_8H_9NO_2$. **D:** 2-Amino-1-(3-hidroksifenil)etan-1-ol (norfenilefrin), $NCC(O)C_1CCCC(O)C_1$, moleköl formülü $C_8H_{11}NO_2$.
- **6.3** Hayır. Fenolik hidroksil grubu, halkadaki asetillenmeyi **orto ve para** konumlarına yönlendirir; bu yolla gerekli meta izomeri elde edilemez.
- **6.4 a:** Cl hidroklorür, $[NH_3^+]CC(=O)C_1CCCC(O)C_1.[Cl^-]$, formülü $C_8H_{10}ClNO_2$. **b:** Sodyum 3-(2-aminoasetil)fenolat, $NCC(=O)C_1CCCC([O^-])C_1.[Na^+]$, formülü $C_8H_8NNaO_2$.
- **6.5** Tek kiralite merkezi, benzilik alkol karbonudur:

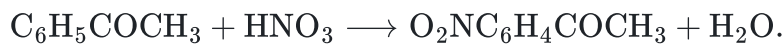
$$HO-C_6H_4-C^*H(OH)-CH_2NH_2$$
Halkadaki sübstitüentler meta konumundadır.
- **6.6** (1R)-2-Amino-1-(3-hidroksifenil)etan-1-ol: $NC[C@H](O)C_1CCCC(O)C_1$. Fischer izdüşümünde **3-hidroksifenil üstte, aminometil altta, hidroksil solda ve hidrojen sağda** bulunur.

Çözüm

Aşağıdaki kısaltılmış denklemlerde, orto veya para olduğu açıkça belirtilen durumlar dışında, her C_6H_4 halkasındaki iki sübstitüent birbirine göre **meta** konumundadır.

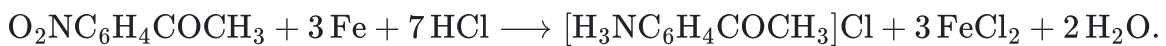
6.1 — Reaktifler ve dönüşümler

a basamağı: nitrolama. Asetofenon, $CC(=O)C_1CCCCC1$, derişik nitrik ve sülfürik asitlerle nitrolanır:



Asetil grubu elektron yoğunluğunu çeker ve halkayı deaktive eden, meta yönlendirici bir sübstitüenttir. Bu nedenle ana ürün **3-nitroasetofenon**, $CC(=O)C_1CCCC([N^+](=O)[O^-])C_1$, olur.

b basamağı: nitro grubunun indirgenmesi. Demir ve hidroklorik asit, keton grubunu koruyarak nitro grubunu amino grubuna indirger. Asidik ortamda ürün **3-aminoasetofenon hidroklorür**, $CC(=O)C_1CCCC([NH_3^+])C_1.[Cl^-]$, olur:

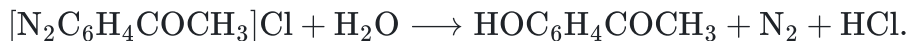


İndirgeme tepkimesinin inorganik ürünü **demir(II) klorür**, $[Fe^{2+}].[Cl^-].[Cl^-]$, olur.

c basamağı: diazolama ve ardından hidroliz. Sodyum nitrit ve hidroklorik asit, 0–5 °C sıcaklıkta aromatik amino grubunu diazonyum grubuna dönüştürür:

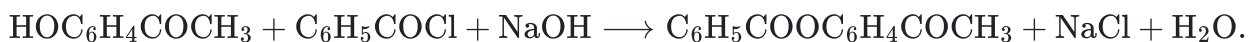


Ara ürün **3-asetilbenzendiazonyum klorür**, CC(=O)c1cccc([N+]#N)c1.[Cl-], olur. Sulu çözeltisi ısıtıldığında diazonyum grubu hidroksil grubuyla yer değiştirir:



Böylece **3-hidroksiasetofenon**, CC(=O)c1cccc(O)c1, elde edilir. Diğer ürünler arasında **sodyum klorür**, [Na+].[Cl-], ve **azot**, N#N, bulunur.

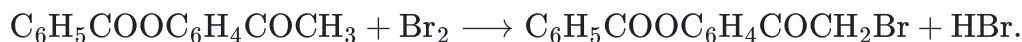
d basamağı: benzoilleme ile koruma. Benzoil klorür ve sulu sodyum hidroksit, fenolik hidroksil grubunu bir benzoat esterine dönüştürür:



Ürün **3-asetilfenil benzoat**, CC(=O)c1cccc(OC(=O)c2ccccc2)c1, olur. Benzoilleme, fenolik grubu korur ve bu grubun aromatik halkayı bromlanmaya karşı güçlü biçimde etkinleştirme etkisini azaltır.

6.2 — B, C ve D'nin belirlenmesi

B'nin oluşumu. Asetik asit, CC(=O)O, içindeki brom, BrBr, enol üzerinden ketonun alfa karbonunu bromlar:

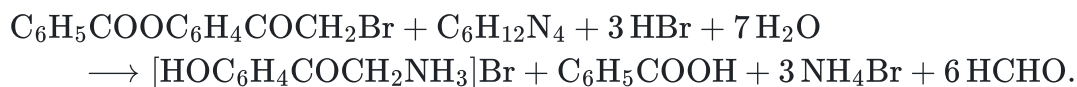


Dolayısıyla **B**, bir alfa-bromoketon olan **3-(2-bromoasetil)fenil benzoattır**. Birlikte oluşan diğer ürün, sulu çözeltide **hidrobromik asit**, Br, olarak bulunan hidrojen bromürdür.

C'nin oluşumu. Hekzametilentetramin, C1N2CN3CN1CN(C2)C3, bir **Delépine sentezi** gerçekleştirir: kafes yapısındaki bir azot atomu, bromometil grubundaki bromürün yerini alır ve ardından yapılan asidik hidroliz bir birincil amin açığa çıkarır.

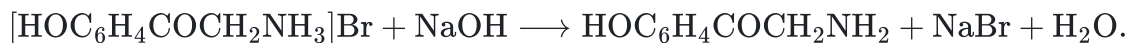
Sulu asitle işlem, fenolik benzoat koruyucu grubunu da hidroliz eder. C için belirtilen formül, bu koruyucu grubun uzaklaştırılmasını gerektirir: benzoil grubunun yedi karbonu bu formülde bulunmaz.

Hekzametilentetramin ile tepkimeyi ve asidik hidrolizi kapsayan denkleştirilmiş toplam denklem şöyledir:



Organik tuz **C hidrobromür**, [NH3+]CC(=O)c1cccc(O)c1.[Br-], olur. Diğer hidroliz ürünleri **benzoik asit**, O=C(O)c1ccccc1, **amonyum bromür**, [NH4+].[Br-], ve **formaldehit**, C=O, olur.

Nötralleştirme C'yi serbest hâle getirir; sodyum hidroksit kullanıldığında ilgili denklem şöyledir:



Burada **sodyum bromür**, [Na+].[Br-], şeklindedir. Sonuç olarak,



olup molekül formülü, verildiği gibi, C8H9NO2 olur.

D'nin oluşumu. Hidrojen, [H][H], ile katalitik hidrojenleme, ketonu ikincil bir alkole indirger:



Dolayısıyla,



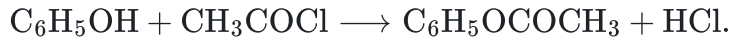
İki hidrojen atomunun eklenmesi, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ formülünü $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ formülüne dönüştürür; bu da verilen formülle uyumludur. Akiral bir katalizör kullanıldığında, düzlemsel karbonil grubunun indirgenmesi rasemik bir karışım verir.

6.3 — Fenolün doğrudan asetillenmesinin neden gerekli izomeri vermediği

Önerilen reaktifler **fenol**, Oc1ccccc1 , **asetil klorür**, $\text{CC}(=\text{O})\text{Cl}$, ve **alüminyum klorür**, $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$, bileşikleridir.

Fenolik hidroksil grubu, elektrofilik aromatik süstitüsyonu orto ve para konumlarına yönlendirir. Bu nedenle bu tepkime, 3-hidroksiasetofenon için gerekli olan meta konumlanmasını sağlamaz.

Önce O-asetilleme gerçekleşerek **fenil asetat**, $\text{CC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1}$, oluşabilir:



Alüminyum klorür, bu esterin Fries çevrilmesini kolaylaştırabilir:



Halkası asetillenmiş ürünler **2-hidroksiasetofenon**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc1O}$, ve/veya **4-hidroksiasetofenon**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccc(O)cc1}$, olur.

Verilen sentezde ise meta konumlanması asetofenonun nitrolanmasıyla sağlanır, ardından nitro süstitüenti hidroksile dönüştürülür.

6.4 — C'nin asit ve bazla tepkimeleri

a) %10'luk hidroklorik asitle: amino grubu protonlanarak **C hidroklorür** oluşur:



Yapısı $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})\text{c1cccc(O)c1} \cdot [\text{Cl}^-]$ şeklindedir; fenolik grup nötr kalır.

b) %10'luk sodyum hidroksitle: fenolik hidroksil grubu protonunu kaybederek **sodyum 3-(2-aminoasetil)fenolat** oluşur:



Yapısı $\text{NCC}(=\text{O})\text{c1cccc}([\text{O}^-])\text{c1} \cdot [\text{Na}^+]$ şeklindedir; amino grubu nötr kalır.

6.5 — Kiralite merkezi

Karbonil grubunun indirgenmesiyle oluşan karbon, dört farklı süstitüent taşır:

- hidroksil;
- hidrojen;
- aminometil;
- 3-hidroksifenil.

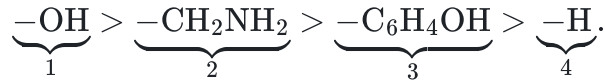
Bu nedenle tek kiralite merkezi bu karbondur:



Yıldız işaretini **benzen halkasına ve alkol hidroksil grubuna doğrudan bağlı olan yan zincir karbonunun** üzerine yerleştiriniz.

6.6 — *R* enantiyomerinin uzaysal formülü

Stereomerkezdeki Cahn–Ingold–Prelog öncelikleri şöyledir:



Karbon üzerinden bağlı iki grup, bir sonraki karşılaştırmada ayırt edilir: aminometil karbonu için liste (N, H, H) iken, aromatik çoklu bağ için yapılan atom çoğaltımı da hesaba katıldığında aromatik karbon için liste (C, C, C) olur. Azot karbondan daha yüksek öncelikli olduğundan aminometilin önceliği 2'dir.

Bir **Fischer izdüşümü** için:

- **3-hidroksifenil grubunu üste;**
- **aminometil grubunu alta;**
- **hidroksili sola;**
- **hidrojeni sağa** yerleştiriniz.

Yatay bağlar gözlemciye doğru, düşey bağlar ise gözlemciden uzağa yönelir. $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ sırası, sayfa üzerinde saat yönünün tersinedir; hidrojen gözlemciye doğru yöneldiği için bu yönün tersine çevrilmesi *R* konfigürasyonunu verir.

Buna karşılık gelen stereokimyasal SMILES, **(1R)-2-amino-1-(3-hidroksifenil)etan-1-ol** bileşiğini temsil eden **NC[C@H](O)c1ccccc(O)c1** şeklindedir.

Sonuçlar, düzenleyicilerin yayımladığı resmi sonuçlarla karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 7: Propanalın aldol tepkimesi: ara tür ve hız denklemi

Propanal, **A**, sodyum hidroksitin sulu etanollü çözeltisinde tepkimeye girerek kolayca su kaybedip **C** bileşiğini ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) veren **B** bileşiğini oluşturur.

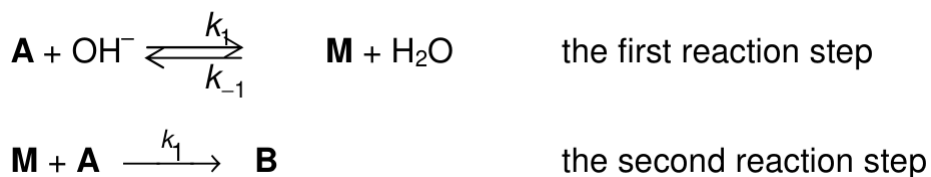
Sorular:

7.1 B ve C maddelerinin yapı formüllerini veriniz.

7.2 Hidroksit iyonlarının etkisiyle propanal **A**'dan oluşan **M** ara türünün formülünü veriniz.

7.3 M ara türünün en önemli iki mezomerik yapısının formüllerini veriniz; bağ yapmayan elektron çiftlerini ve yük dağılımını belirtiniz.

7.4 Propanal **A**'nın sodyum hidroksitle tepkimeye girerek **B** maddesini oluşturması aşağıdaki şemayla gösterilebilir:



B maddesinin oluşum hızı şu denklemle verilir:

$$v = k_2[\text{M}][\text{A}] \quad (1)$$

Yukarıdaki k değerleri, ayrı ayrı tepkime basamaklarının hız sabitleridir.

M ara türünün derişiminin tepkime boyunca düşük ve sabit olduğunu varsayınız ve bu durumu k_1 , k_{-1} ve k_2 sabitlerini içeren terimlerden oluşan bir denklemle ifade ediniz.

$$\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = 0 \quad (2)$$

2 numaralı denklemden **M**'nin derişimi için bir ifade türetiniz ve ardından 1 numaralı denklemde $[\mathbf{M}]$ yerine bu ifadeyi yazınız. Böylece **B** maddesinin oluşumuna ilişkin tam hız denklemi olan 3 numaralı denklem elde edilir.

İkinci tepkime basamağının hız belirleyici olduğu varsayılırsa, 3 numaralı denklemin yeniden düzenlenmesiyle hız denklemi olan 4 numaralı denklem elde edilir.

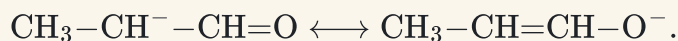
2, 3 ve 4 numaralı denklemleri veriniz.

7.5 4 numaralı denklemle tanımlanan tepkimenin toplam derecesini belirleyiniz.

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **7.1 B, 3-hidroksi-2-metilpentanal**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, SMILES CCC(O)C(C)C=O bileşğidir. **C, 2-metilpent-2-enal**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, SMILES CCC=C(C)C=O bileşğidir. Soruda bu bileşiklerin stereokimyası belirtilmemiştir.
- **7.2 M**, $\text{CH}_3-\text{CH}^--\text{CH}=\text{O}$, SMILES C[CH-]C=O ile gösterilen **propanal enolat iyonudur**, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$.
- **7.3** Rezonansa katkıda bulunan iki başlıca yapısı şunlardır:



Bunların SMILES gösterimleri sırasıyla C[CH-]C=O ve CC=C[O-] şeklindedir. Karbon merkezli yapıda α karbonunda bir ortaklanmamış elektron çifti ve -1 yük, oksijende ise iki ortaklanmamış elektron çifti bulunur. Oksijen merkezli yapıda oksijende üç ortaklanmamış elektron çifti ve -1 yük bulunur.

- **7.4** Çözücü olan su açıkça yazıldığında:

$$\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\mathbf{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}] = 0. \quad (2)$$

Buradan

$$[\mathbf{M}] = \frac{k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]},$$

ve

$$v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]} \quad (3)$$

$k_2[\mathbf{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$ olduğunda,

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]. \quad (4)$$

Bunun yerine, sabit su derişimi ters tepkimenin hız sabitine dahil edilebilir.

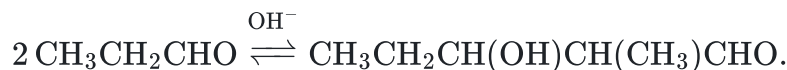
- **7.5** Tepkimenin toplam derecesi **üçtür**: çözücü bileşimi sabitken propanale göre ikinci, hidroksite göre birinci derecedendir.

Çözüm

7.1 — B ve C'nin belirlenmesi

Propanal, **A**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, SMILES CCC=O bileşigidir. α hidrojenleri içerdiğinden, baz katalizli olarak kendi molekülleri arasında aldol katılması gerçekleştirebilir. Sodyum hidroksit, SMILES [Na+].[OH-], hidroksit iyonunu, SMILES [OH-], sağlar.

Bir propanal molekülünün α karbonu, ikinci bir molekülün karbonil karbonuyla bağ oluşturur. İlk molekül aldehit grubunu korur; ikinci molekülün karbonil grubu ise bir alkol grubuna dönüşür. Denkleştirilmiş toplam katılma tepkimesi şöyledir:

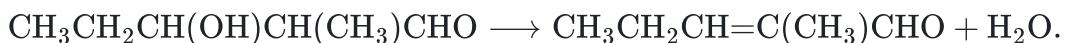


Ürün, aldehit karbonundan başlayarak numaralandırıldığında şu yapı elde edilir:



Dolayısıyla **B**, molekül formülü $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ olan **3-hidroksi-2-metilpentanal**, SMILES CCC(O)C(C)C=O bileşigidir.

Dehidrasyon sırasında 3 numaralı karbondaki hidroksil grubu ile 2 numaralı karbondaki bir hidrojen uzaklaşır ve aldehit grubuyla konjuge bir çift bağ oluşur:

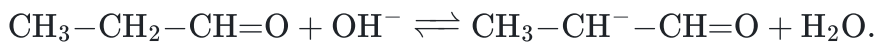


Suyun SMILES gösterimi o şekildedir. Organik ürün **C**, **2-metilpent-2-enal**, SMILES CCC=C(C)C=O bileşigidir. Molekül formülü $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ olup soruda verilen formülle uyumludur.

Soru, atomların bağlanma düzenini belirler; ancak **B**'nin iki stereojenik merkezindeki konfigürasyonları veya **C** için bir *E/Z* konfigürasyonunu seçmez. Bu nedenle bu özellikler SMILES gösterimlerinde belirtilmemiştir.

7.2 — M ara türünün oluşumu

Hidroksit, aldehit grubuna komşu karbondan bir proton koparır:



Oluşan **propanal enolat iyonunun**, **M**, molekül formülü $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$, karbon merkezli gösterimi ise $\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$ şeklindedir.

Elektron akışı açısından, hidroksitin ortaklanmamış bir elektron çifti α hidrojeniyle bağ oluşturur; kırılan karbon–hidrojen bağının elektronları ise konjuge enolat sisteminde kalır.

7.3 — Mezomerik yapılar, ortaklanmamış elektron çiftleri ve yük

Propanal enolatın rezonansına katkıda bulunan iki başlıca yapı şunlardır:



Ortaklanmamış elektron çiftlerinin ve formal yüklerin tam dağılımı şöyledir:

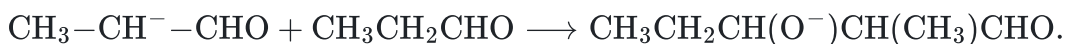
Katkıda bulunan yapı	SMILES	α karbonundaki ortaklanmamış elektron çiftleri	Oksijendeki ortaklanmamış elektron çiftleri	Formal negatif yük
Karbon merkezli propanal enolat	$\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$	1	2	α karbonunda -1
Oksijen merkezli propanal enolat	$\text{CC}=\text{C}[\text{O}-]$	0	3	Oksijende -1

Bu yapılarda diğer tüm atomların formal yükü sıfırdır.

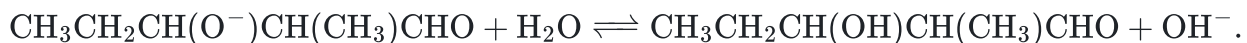
Karbon merkezli yapıdan oksijen merkezli yapıyı elde etmek için, α karbonundaki ortaklanmamış elektron çifti aldehit karbonuyla bir π bağı oluştururken karbonil grubunun π elektronları oksijene geçer. Rezonans oku, ayrı türler arasındaki bir dengeyi değil, elektronları delokalize olmuş tek bir iyonu ifade eder. Oksijen negatif yükü kararlı kıldığından, oksijen merkezli yapının katkısı özellikle önemlidir.

7.4 — Kararlı hâl ve sınır durum hız denklemleri

Tepkime şeması, ürün oluşumuna giden basamaklar dizisini kısaltarak gösterir. Karbon–karbon bağının oluşması başlangıçta 3-hidroksi-2-metilpentanalın alkoksiti olan **aldolat iyonunu**, SMILES $\text{CCC}([\text{O}-])\text{C}(\text{C})\text{C}=\text{O}$, verir:



Ardından su tarafından hızlı protonlanma, **B'**'yi oluşturur ve hidroksiti yeniden meydana getirir:



Dolayısıyla verilen $v = k_2[\text{M}][\text{A}]$ hızı, ardından hızlı protonlanmanın gerçekleştiği karbon–karbon bağı oluşum basamağını temsil eder.

M ara türü, **A**'nın proton kaybetmesiyle oluşur ve iki yolla tüketilir: ters yönde su tarafından protonlanma ve başka bir **A** molekülüne saldırı. Verilen kararlı hâl yaklaşımı altında,

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\text{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{M}][\text{A}] = 0. \quad (2)$$

Yeniden düzenlendiğinde,

$$[\mathbf{M}] (k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]) = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-],$$

dolayısıyla

$$[\mathbf{M}] = \frac{k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]}.$$

(1) numaralı denklemde yerine konulduğunda tam kararlı hâl hız denklemi elde edilir:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]}.$$
 (3)

Karbon–karbon bağı oluşumu, $\mathbf{M}$ 'nin $\mathbf{A}$ 'ya geri dönüşüne göre yavaş olduğunda,

$$k_2[\mathbf{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}].$$

Bu durumda ilk basamak yaklaşık olarak bir ön dengedir ve (3) numaralı denklem şu biçime indirgenir:

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-].$$
 (4)

Çözücü bileşimi sabitken $[\text{H}_2\text{O}]$ sabittir. Eşdeğer olarak, görünür ters tepkime hız sabiti şöyle tanımlanır:

$$k_{-1}^* = k_{-1}[\text{H}_2\text{O}].$$

Bu tanım kullanıldığında aynı denklemler şu biçimi alır:

$$(2) \quad 0 = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}^*[\mathbf{M}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}],$$

$$(3) \quad v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}^* + k_2[\mathbf{A}]},$$

$$(4) \quad v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}^*} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-].$$

Derişimler mol L^{-1} , zaman ise saniye cinsinden ifade edildiğinde, k_{obs} sabitinin birimi $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ olur ve v , $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ biriminde elde edilir.

7.5 — Toplam derece

Çözücü bileşimi sabitken (4) numaralı denklem şu derişim çarpanlarını içerir:

$$[\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]^1.$$

Sonuç olarak,

$$n = 2 + 1 = 3.$$

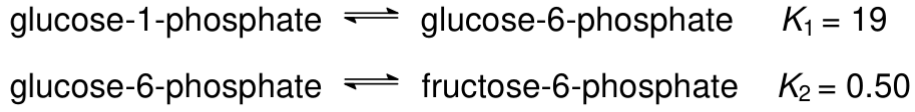
Su, bileşimi sabit tutulan çözücü ortamının bir parçası olduğundan, bu derece belirlenirken suyun derişimi etkin hız sabitine dahil edilir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.

Soru 8: Glukoz-1-fosfat, glukoz-6-fosfat ve fruktoz-6-fosfatın glikoliz

dengeleri

Aşağıdaki tepkime şeması, sakkaritlerin anaerobik yıkımının, yani glikolizin, denge sabitleri K_1 ve K_2 olan bir bölümünü göstermektedir:



Sorular:

8.1 Birbirine dönüşen üç reaktanın (bileşiğin), yani α -D-glukoz-1-fosfat, α -D-glukoz-6-fosfat ve α -D-fruktoz-6-fosfatın tümünün yapı formüllerini veriniz.

8.2 Tepkimenin başlangıcında tepkime karışımı 1 mmol glukoz-6-fosfat içermektedir. Dengeye ulaşıldığında karışımdaki glukoz-6-fosfat, glukoz-1-fosfat ve fruktoz-6-fosfat miktarlarını hesaplayınız. (Tepkime sabit hacimde gerçekleştiğinden, maddelerin miktarlarının oranı derişimlerinin oranına eşittir.)

Soru metni resmi İngilizce metinden çevrilmiştir.

Cevaplar

- **8.1** Fosfat grupları tamamen protonlanmış olarak yazılan yapılar şunlardır:
- Glukopiranoz biçimindeki **α -D-glukoz-1-fosfat**:
OC[C@H]1O[C@H](OP(=O)(O)O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- Glukopiranoz biçimindeki **α -D-glukoz-6-fosfat**:
O=P(O)(O)OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- Fruktofuranoz biçimindeki **α -D-fruktoz-6-fosfat**:
O=P(O)(O)OC[C@H]1O[C@@](O)(CO)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.2** İki anlamlı basamağa yuvarlanmış denge miktarları şunlardır:
- **Glukoz-6-fosfat**: 0.64 mmol.
- **Glukoz-1-fosfat**: 0.034 mmol.
- **Fruktoz-6-fosfat**: 0.32 mmol.

Çözüm

8.1 — Yapılar ve stereokimya

Fosfat ester grubu $O-P(=O)(OH)_2$ olarak gösterilmiştir. Bu gösterim asit biçimini belirtir; soruda bir pH değeri veya fosfatın protonlanma durumu belirtilmemiştir.

İki glukoz türevi için altı üyeli bir **piranoz halkası** çiziniz. Halka oksijeni O5'i sağ üste yerleştiriniz; ardından saat yönünde C1, C2, C3, C4 ve C5'i yerleştiriniz.

Fruktoz türeği için beş üyeli bir **furanoz halkası** çiziniz. O5'i en üste yerleştiriniz; ardından saat yönünde C2, C3, C4 ve C5'i yerleştiriniz. Burada anomerik karbon C2'dir. Halka, C5 hidroksil grubunun C2 karbonil grubuna katılmasıyla oluşur; C6 fosfat esterini taşır.

Haworth gösterimindeki süstitüent yönelimlerinin tamamı şöyledir:

Bileşik	Halkanın altındaki süstitüentler	Halkanın üstündeki süstitüentler
α -D-glukoz-1-fosfat	C1'de $\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$; C2 ve C4'te hidroksil grupları	C3'te hidroksil grubu; C5'te CH_2OH
α -D-glukoz-6-fosfat	C1, C2 ve C4'te hidroksil grupları	C3'te hidroksil grubu; C5'te $\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$
α -D-fruktoz-6-fosfat	C2 ve C4'te hidroksil grupları	C2'de CH_2OH ; C3'te hidroksil grubu; C5'te $\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$

Her yapıda C6'yı içeren yan zincir halkanın üstüne doğru yönelmiştir. **α konfigürasyonunda** anomerik oksijen süstitüenti karşı tarafta bulunur: glukoz-1-fosfat için C1'deki fosfat esteri, glukoz-6-fosfat için C1'deki hidroksil grubu ve fruktoz-6-fosfat için C2'deki hidroksil grubu.

Halkadaki diğer stereomerkezlere bağlı hidrojenler, listelenen süstitüentlerin ters yönüne bakar. Bu Haworth betimlemeleri konfigürasyonu belirtir; gerçek halkaların düzlemsel olduğu anlamına gelmez.

8.2 — Denge bileşimi

Glukoz-1-fosfat, glukoz-6-fosfat ve fruktoz-6-fosfatın dengedeki miktarları sırasıyla a , b ve c olsun.

Denge sabitleri, şemada gösterilen ileri yönler için verilmiştir. Hacim sabit olduğundan,

$$K_1 = \frac{b}{a} = 19, \quad K_2 = \frac{c}{b} = 0.50.$$

Dolayısıyla,

$$a = \frac{b}{19}, \quad c = 0.50b.$$

Her dönüşümde bir molekülün yerini bir molekül alır; dolayısıyla üç bileşiğin toplam madde miktarı korunur:

$$a + b + c = 1 \text{ mmol}.$$

Yerine koyduğumuzda

$$\frac{b}{19} + b + 0.50b = 1 \text{ mmol},$$

ve buradan

$$b = \frac{1}{1 + \frac{1}{19} + 0.50} \text{ mmol} = \frac{38}{59} \text{ mmol}.$$

Buna göre her birinin miktarı şöyledir:

$$n(\text{glukoz-6-fosfat}) = \frac{38}{59} \text{ mmol} = 0.6440678 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.64 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{glukoz-1-fosfat}) = \frac{2}{59} \text{ mmol} = 0.0338983 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.034 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{fruktoz-6-fosfat}) = \frac{19}{59} \text{ mmol} = 0.3220339 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.32 \text{ mmol}}.$$

Yuvarlamadan önce bu miktarların toplamı 1 mmol olur ve bu miktarlardan her iki denge sabiti de tam olarak elde edilir.

Çözüm, resmi çözümle karşılaştırılarak kontrol edildi.